

**Bibliographic Information**

**Polyurethane elastomers.** Meisert, Ernst; Knipp, Ulrich; Stelte, Bernhard; Hederich, Manfred; Awater, Albert; Erdmenger, Rudolf. (Farbenfabriken Bayer A.-G.). Ger. Offen. (1971), 13 pp. CODEN: GWXXBX DE 1964834 19710701 Patent written in German. Application: DE 69-1964834 19691224. CAN 75:152745 AN 1971:552745 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 1964834	A	19710701	DE 1969-1964834	19691224

**Priority Application Information**

DE 1969-1964834	19691224
-----------------	----------

**Abstract**

Polyurethane elastomers were prep'd. by mixing diisocyanates, polyhydroxy compds. with mol. wt. 800-3500, and glycols with mol. wt.  $\leq$ 300 or triols with mol. wt.  $\leq$ 500 in the presence of an inert org. solvent and a lubricant at 90-220° in a screw extruder. A prepolymer was prep'd. from propylene oxide-1,4-butanediol copolymer 950, propylene oxide-trimethylolpropane copolymer 50, stearylamide 15, 2,2',6,6'-tetraisopropylidiphenylcarbodiimide 15, and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate 1700 parts at 95°. This adduct (6160 g/hr) was mixed with 3440 g/hr of a diol mixt. contg. adipic acid-ethylene glycol copolymer 1000, Me stearate 20, and carbon black 20 parts, in an extruder at 184°. The compn. was extruded into various shapes, or as bands which were granulated and then molded. The elastomer extrudate had tensile strength 324 kg/cm<sup>2</sup>, 312% elongation at break, tear resistance 97 kg/cm, and Shore A hardness 95.

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b5, 22/04

(10)

Offenlegungsschrift 1964 834

(11)

Aktenzeichen: P 19.64 834.1

(21)

Anmeldetag: 24. Dezember 1969

(22)

Offenlegungstag: 1. Juli 1971

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter: —

(72)

Als Erfinder benannt: Meisert, Ernst, Dr.; Knipp, Ulrich, Dipl.-Ing.; Stelle, Bernhard; Hederich, Manfred; 5090 Leverkusen; Awater, Albert, Dr., 5000 Köln; Erdmenger, Rudolf, Dipl.-Ing., 5070 Bergisch-Gladbach

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1964 834

ORIGINAL INSPECTED

© 6.71 109 827 1700

7/90

# FARBENFABRIKEN BAYER AG

1964834

LEVERKUSEN - Bayerwerk

Patent-Abteilung GM/MH

22. Dez. 1969

## Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren

Elastische Kunststoffe auf der Grundlage von Polyisocyanaten, Polyhydroxyl-Verbindungen und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln sind bekannt. Solche Kunststoffe werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl Hanser-Verlag, ausführlich beschrieben. Viele dieser Polyurethan-Elastomeren können durch nachträgliche Verformung in die endgültige Form gebracht werden. Zum Beispiel können durch Spritzguß oder durch Extrusion Formteile hergestellt werden. Andere Methoden zur Herstellung von Formteilen sind das Gießen der Reaktionskomponenten in Formen oder das Pressen von walzbaren Polyurethan-Elastomeren. Für die kontinuierliche Fertigung von Platten, Folien, Schläuchen, Kabelmänteln und Profilen kommt jedoch in erster Linie die Extrusion von thermoplastischen Polyurethan-Elastomeren in Frage. Solche thermoplastischen Polyurethan-Elastomere werden erhalten, indem man Polyester oder Polyäther-diole und Glykole, z. B. Butandiol-1,4, mit angehährt stöchiometrischen Mengen von Diisocyanaten umsetzt. Diese Umsetzung muß unter Einhaltung exakter Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Vorrichtungen zur Durchführung der Reaktion werden z. B. in der deutschen Auslegeschrift 1 47 772 beschrieben. Hiernach werden die gut gemischten und genau dosierten Reaktionspartner in ein vorgeheiztes Flüssigkeitsbad gebracht und in diesem zur Reaktion gebracht, anschließend gereinigt, granuliert, und erst nach diesen Prozeßschritten kann die Extrusion zu fertigen Formteilen erfolgen.

Le A 12 716

- 1 -

109827/1700

BAD ORIGINAL

Nach der amerikanischen Patentschrift 1 750 018 werden die Reaktionskomponenten, Polyester, Butandiol und Polyisocyanat, über Dosierpumpen einem Mischkopf zugeführt. Aus diesem Mischkopf werden die ~~reagierend~~ Komponenten auf ein Förderband aus Polytetrafluoräthylen gebracht und durch einen Ofen geführt, der auf Temperaturen von 100°C erhitzt ist. Nach mehreren Minuten wird das Material in Streifen geschnitten und anschließend weitere 24 Stunden unter Stickstoff bei 100°C getempert. Erst nach dieser Zeit kann eine Verarbeitung auf Spritzguß- oder Extrusionsmaschinen erfolgen.

Nach der deutschen Auslegeschrift 1 106 969 werden thermoplastische Polyurethan-Elastomere erhalten, indem man die stöchiometrisch dosierten Ausgangskomponenten, Polyester, Butandiol-1,4 und Isocyanat, eine Minute verröhrt, zur Reaktion bringt und sodann in größere Behälter gießt, diese Behälter verschraubt und 3,5 Stunden in einem Ofen auf 140°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird granuliert und anschließend durch Strangpressen verarbeitet. Nach der deutschen Auslegeschrift 1 165 852 lassen sich thermoplastisch verformbare Polyurethan-Elastomere auch herstellen, indem man die Reaktionskomponenten bei Temperaturen zwischen 60 und 135°C mischt und das Reaktionsgemisch zu seiner Verfestigung auf beheizte, mit Trennmitteln bestrichene Bleche gießt. Man verteilt die reagierende Masse rechtzeitig, um ein Ablösen von der Unterlage zu erleichtern. Die lagerfähigen thermoplastischen Polyurethan-Massen, die so erhalten werden, müssen durch Schneiden, Schnitzen und Mahlen zerkleinert werden und schließlich einer formgebenden Verarbeitung durch Spritzguß, Extrusion oder Pressen unterworfen werden.

Die herkömmlichen Verfahren laufen also auf eine Verarbeitung von Polyurethan-Granulaten hinaus. Die hierfür erforderlichen Granulate werden in komplizierten Prozessen hergestellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanelastomeren durch Extrusion aus Diisocyanaten, Polyhydroxylverbindungen vom Molekulargewicht 800 bis 3500 und Glykolen mit einem Molekulargewicht bis 300, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Triolen mit einem Molekulargewicht bis 500, in Gegenwart von Gleitmitteln, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Umsetzung der Komponenten bei Temperaturen zwischen 90 und 220°C in einem Mehrschneckenextruder, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Formgebung, durchgeführt wird.

Erfindungsgemäß ist es möglich, unter Einhaltung der angegebenen Temperaturbedingungen die Reaktion so zu leiten, daß eine homogene Masse erhalten wird und gleichzeitig eine Formgebung erfolgen kann. Die bei der Reaktion auftretende Wärmetönung bewirkt ein Schmelzen der Polyurethan-Elastomeren. Erhebliche Wärmemengen werden daher eingespart. Das Gießen der Reaktionskomponenten u. dgl. auf Bleche, das Granulieren und die zusätzliche Wärmezufuhr bei der Formgebung sind bei diesem neuen Verfahren nicht mehr erforderlich.

Als Ausgangsmaterialien zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen Polyhydroxylverbindungen vom Molekulargewicht 800 bis 3500 der bekannten Art infrage, z. B. die an sich bekannten Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyesteramide, Polyacetale oder Polycarbonate.

Als Polyätherpolyole insbesondere geeignet sind z. B. Addukte des Äthylenoxids oder Propylenoxids an Startermoleküle wie Wasser, Glykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Amine wie  $\text{NH}_3$ , Äthylendiamin. Ferner eignen sich Butylenglykolpolyäther sowie gemischte Polyäther, die neben den genannten Komponenten noch andere Glykolreste, wie z. B. Phenyläthylenglykolreste, eingebaut enthalten. Bevorzugt werden Dihydroxypolyäther eingesetzt. Es können aber

auch Gemische von Dihydroxypolyäthern mit mehrfunktionellen Polyäthern eingebaut werden.

Als Hydroxypolyester, die vorzugsweise primären Hydroxylgruppen aufweisen, kommen z. B. Polyester infrage, wie sie aus Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure und Diolen wie Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol erhalten werden können. Zwei Hydroxylgruppen aufweisende Polyester finden vorzugsweise Verwendung, es können aber auch Mischungen von bifunktionellen Polyestern mit mehrfunktionellen Polyestern eingesetzt werden. Endständige Hydroxylgruppen aufweisende aliphatische Polycarbonate sind für das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls geeignet. Hier seien insbesondere 1,4-Butandiolpolycarbonat und 1,6-Hexandiolpolycarbonat genannt, die z. B. durch Umsetzen dieser Glykole mit Diphenylcarbonat herstellbar sind. Gemäß der erfindungsgemäßen Verfahrensweise können Gemische von beliebigen Polyhydroxylverbindungen verwendet werden, z. B. Gemische von Polycarbonaten mit Polyestern oder Gemische von Polyäthern, Polycarbonaten und Polyacetalen.

Erfindungsgemäß kommen als Diisocyanate solche beliebiger, konventioneller Art infrage, z. B.: 2,4-Toluylendiisocyanat und/oder dessen Gemische mit 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und dessen Gemische mit 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylpropan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenyl, 1,5-Diisocyanatonaphthalin.

Als Beispiele für niedrigmolekulare Glykole mit einem Molekulargewicht bis 300 seien Äthylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Hydrochinon-bis-hydroxyäthyläther, Diäthilen-, Triäthylenglykol genannt.

Diese Vernetzungsmittel weisen vorzugsweise primär OH-Gruppen auf. Gegebenenfalls können Triole wie Trimethylolpropan, Glycin oder Hexantriol-(1,2,6) mitverwendet werden, die in der R gel Molekulargewichte bis 500 aufweisen.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in der Regel etwa stöchiometrische Verhältnisse zwischen den NCO-Gruppen und den vorhandenen OH-Gruppen eingehalten.

Im allgemeinen wird das NCO : OH-Verhältnis zwischen 0,97 und 1,10 liegen. Geringe Abweichungen von diesem Verhältnis sind natürlich möglich.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart von Gleitmitteln, die ein Kleben des Reaktionsgemisches an den Schnecken- und Wandungen im Mehrschneckenextruder vermindern, durchgeführt. Hierbei handelt es sich um die an sich bekannten Gleit- oder Trennmittel

So sind für das Verfahren z. B. natürliche und synthetische Derivate von Fettsäuren brauchbar. Besonders geeignet sind Amide von C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Monocarbonsäuren wie Dodecylamid, Decylamid, Oleylamid, Stearoylamid in Mengen von etwa 0,3 bis 5 %. Ebenfalls sehr gut geeignet sind die Diamide aus aliphatischen Monocarbonsäuren mit mehr als 9 C-Atomen und aromatischen oder aliphatischen Diaminen, wie z. B. Phenyl-bis-pamitamid, Äthylen-bis-stearyl amid. Als Beispiele können auch Ester von Fettsäuren, z. B. mit mehr als 10 C-Atomen, wie Palmitinsäure-methyl-, Stearinsäurebutylester sowie Glyceride von Carbonsäuren mit mehr als 8 C-Atomen genannt werden. Auch Polyäthylen-wachse und synthetische Wachse, Montanwachse und deren Abmischungen können Verwendung finden. Vorzugsweise verwendet man als Gleitmittel gemäß Erfindung 0,3 bis 5 Gew.-% von Derivaten von Fettsäuren mit mehr als 12 C-Atomen, z. B. Ester oder Amide dieser Fettsäure.

6  
Die Reaktion kann aus diesen Ausgangsstoffen in herkömmlich r  
- Weise nach einem Einstufenprozß oder nach einem Zweistufen-  
- prozeß, gegebenenfalls auch in Gegenwart von an sich bekann-  
- ten Aktivatoren, wie Zinnverbindungen oder Aminen, durchgeführt  
- werden. Nach dem Einstufenprozeß werden alle Reaktionsteilneh-  
- mer gemischt und in dem Mehrschneckenextruder zur Reaktion ge-  
- bracht, während nach dem Zweistufenverfahren zunächst aus  
- monomeren Isocyanaten unter Polyhydroxylverbindung vom Moleku-  
- largewicht 800 bis 3500 ein Isocyanatgruppen aufweisendes Vor-  
- addukt gebildet wird. Der Zweistufenprozeß wird in dem er-  
- findungsgemäßen Verfahren vorzugsweise angewendet. Eine beson-  
- dere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß die Re-  
- aktion in Gegenwart von organischen inerten Lösungsmitteln,  
- z. B. in Gegenwart von Estern, Äthern, Ketonen, Kohlenwasser-  
- stoffen, Halogenkohlenwasserstoffen, durchgeführt wird. In-  
- frage kommende Lösungsmittel sind z. B. Essigsäurebutylester,  
- Methyläthylketon, Chlorbenzol, Dekalin, Aceton. Die Dosierung  
- der zur Anwendung gelangenden Reaktionskomponenten erfolgt  
- z. B. über Zahnrad- oder Kolbenpumpen in bekannter Weise,  
- ebenso die Vermischung der Reaktionspartner.

Die vermischten Reaktionspartner werden in einen Mehrschnecken-  
- extruder eingebracht. Der erfindungsgemäß zu verwendende  
- Mehrschneckenextruder ist an sich bekannt und handelsüblich.  
- Geeignet sind z. B. Doppelschneckenextruder, vorzugsweise wenn  
- sie durch Flüssigkeit oder durch Dampf beheizt werden. Erfin-  
- dungsgemäß kommen aber auch Extruder infrage, die mehr als  
- zwei Schnecken aufweisen, z. B. Drei- oder Vierschnecken-  
- extruder. Die Verweilzeit in diesen Extrusionsmaschinen rich-  
- tet sich nach der Härte des herzustellenden Produktes. Im  
- allgemeinen sind im Extruder Verweilzeiten von 1 bis 5 Minuten  
- bei Temperaturen zwischen 100 und 190°C erforderlich. Harte  
- Polyurethan-Elastomere mit einer Shore-Härte zwischen 90 und  
- 98 A werden im allgemeinen mit Verweilzeiten von 1 bis 2 Mi-  
- nuten fabriziert werden können, während weiche Produkte,  
- Shore A = 70 bis 85, Verweilzeiten von 4 bis 8 Minuten  
- erfordern können. An die Geometrie der Schnecken in diesen

Extrusionsanlagen sind keine besonderen Anforderungen zu stellen. Besonders vorteilhaft ist es, ein schraubenförmiges Gewinde gleichmäßiger Gangtiefe in der Einzugszone, d. h. also im Bereich der flüssigen Reaktionskomponenten anzuwenden, anschließend eine Dekompressions- oder Entgasungszone vorzusehen. An diese Entgasungszone schließt sich vorteilhaft eine Kompressionszone an. Am Ende des Extruders wird das formgebende Werkzeug angebracht. Als solche Werkzeuge können z. B. Schlitzdüsen, Lochdüsen, Profilformdüsen, Schlauchformdüsen oder Kabelummantelungsköpfe in herkömmlicher Form angeschlossen werden. Die aus den Extrusionsformen austretenden Polyurethane können in an sich bekannter Weise mittels Kühlwalzen, Kühlbädern oder durch Luft abgekühlt werden. Die Verfahrensprodukte bedürfen normalerweise keiner zusätzlichen Nachbehandlung, da sie nach dem neuen Verfahren ohne Toleranzen hinsichtlich der Verweilzeit bei sehr exakter Temperaturführung unter Luftfeuchtigkeitsausschluß hergestellt werden. Sie weisen daher ein hohes Festigkeits- und Eigenschaftsbild auf. Die Verfahrensprodukte können nachträglich noch einer thermoplastischen Verformung unterworfen werden, indem man die Folien, Platten oder Stränge beispielsweise tiefzieht oder bläst. Sie können aber auch zerkleinert und einer nachträglichen thermoplastischen Verarbeitung auf Spritzguß- oder Extrusionsmaschinen unterworfen werden, wenn für die Herstellung der Elastomeren hauptsächlich lineare difunktionelle Ausgangsprodukte verwendet werden. Dadurch ist es möglich, Fabrikationsabfälle, wie z. B. Stanzabfälle, einer Weiterverarbeitung und Wiederverwendung zuzuführen.

Die Verfahrensprodukte finden vielfache Anwendung, z.B. als Maschinenelemente, wie Zahnräder, Büchsen, Kabelmäntel, Schläuche, Dichtungen und Lagerschalen. Die Verwendungsmöglichkeiten der Verfahrensprodukte sind an sich bekannt.

Beispiel 1:

Es wurde ein Gemisch aus 100 Gewichtsteilen eines Polyest rs aus Adipinsäure und Butandiol-1,4 der OH-Zahl 51,65, 9,5 Gewichtsteilen Butandiol-1,4, 1,6 Gewichtsteilen Oleylamid und 1 Gewichtsteil eines 2,2'-6,6'-Tetraisopropylidiphenylcarbodiimids hergestellt. Dieses Polyol-Gemisch wurde auf 120°C erwärmt und mittels Zahnradpumpen einer Mischdüse zugeführt. Mittels einer zweiten Zahnradpumpe wurde dem gleichen Mischkopf geschmolzenes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan zudosiert. Pro Zeiteinheit wurden 120 g des Polyolgemisches mit 42 g des Diisocyanates vermischt. Die aus der Mischvorrichtung austretende dünnflüssige Mischung weist eine Temperatur von 100 - 110°C auf und läuft direkt in einen Zweischneckenextruder, der von außen mit Dampf auf 150 bis 154°C beheizt ist. In der reagierenden Polyurethan-Masse wurden folgende Temperaturen gemessen:

Einzugszone: 160 bis 165°C

Schneckenmitte: 170 bis 180°C

Materialtemperatur beim Verlassen des Extruders: 195°C

Am Ende des Extruders tritt das heiße, geschmolzene Polyurethan durch eine runde Öffnung. Es wird ein Strang von 5 mm Durchmesser abgezogen und durch kalte Luft abgekühlt. Die so erhaltene Schnur wurde durch eine mechanische Aufwickelvorrichtung gleichmäßig abgezogen. In einem Parallelversuch wurde eine Breitschlitzdüse von 100 mm Breite und 3 mm Stärke verwendet. Das durch diesen Spritzkopf extrudierte Band wurde mittels Kühlwalzen geglättet und auf eine Stärke von 2,5 mm reduziert. Die Prüfwerte sind in der Tabelle wiedergegeben. Die zweite Spalte der Tabelle zeigt die Prüfwerte nach Granulation des Bandes und Verarbeitung dieses Granulates auf Spritzgußmaschinen.

Der bei diesen Versuchen verwendete Zweischneckenextruder hatte eine Länge von 1200 mm, die Schneckendurchmesser be-

trugen 30 mm. Die Stromaufnahme während der Extrusion der reagierenden Komponenten betrug 1,5 kW pro Stunde. Die Stromaufnahme schwankte unerheblich, als die Menge von 4,3 kg pro Stunde auf 7,7 und in einem weiteren Versuch auf 10 kg pro Stunde erhöht wurde. Bei der Verarbeitung von fertigem Granulat betrug die Stromaufnahme 2,2 kW pro Stunde, als 5,9 kg des Granulates verarbeitet wurden.

T a b e l l e

	Dimension	DIN	I	II
Zugfestigkeit	kp/cm <sup>2</sup>	53504	498	492
Bruchdehnung	%	53504	578	622
Weiterreißfestigkeit	kp/cm	53515	73	75
Shore-Härte	°A	53505	85	86
Elastizität	%	53512	48	48
Abrieb	mm <sup>3</sup>	53516	25	27

Beispiel 2:

Die in Beispiel 1 verwendeten Reaktionskomponenten wurden in Gegenwart von 40 % Methylglykolacetat in dem Extruder umgesetzt. Verwendet wurde ein Doppelschneckenextruder, welcher von außen mit Dampf von 5 atü beheizt wurde. Die Schnecken waren in der Heizungszone auf einer Länge von 600 mm mit einem gleichförmigen Gewinde ausgerüstet. Daran schlossen sich 200 mm Entgasungszone und eine Kompressionszone von 400 mm (progressiv, mit Kompression 3 : 2) an. Die Entgasungszone war mit einem Kühlsystem verbunden, um das abdestillierende Lösungsmittel zu sammeln. Am Kopf des Extruders wurde mittels einer Breitschlitzdüse das Material entnommen und den Walzen eines Schmelzkalanders, System Zimmer, zugeführt. Die Polyurethanschmelze wurde auf ein Textil übertragen und dieses Baumwoll-

geweb mit einer gleichmäßigen Auflage von Polyurethan-Elastomer versehen. In weiteren Versuchen wurde statt des Textils ein Trennpapier verwendet. Die so erhaltenen Folien konnten durch Tiefziehen verformt werden. Im Zugversuch nach DIN 53504 wurden an diesen Folien Zugfestigkeiten 500 bis 520 kp/cm<sup>2</sup> und eine Bruchdehnung von 620 % gemessen. Die erhaltenen Folien sind transparent.

Beispiel 3:

In einem Rührkessel wurde ein Voraddukt aus 950 Gewichtsteilen eines linearen Polypropylenglykoläthers der OH-Zahl 56, hergestellt aus Propylenoxid und Butandiol-1,4, 50 Gewichtsteilen eines trifunktionellen Polypropylenglykoläthers der OH-Zahl 56,2, hergestellt durch Umsetzung von Propylenoxid und Trimethylolpropan, sowie 15 Gewichtsteilen Stearylamin, 15 Gewichtsteilen von 2,2'-6,6'-Tetraisopropylidiphenylcarbodiimid und 1700 Gewichtsteilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan hergestellt, indem das Gemisch auf 95°C eine halbe Stunde erwärmt wurde. In einem zweiten Rührkessel wurde ein Diolgemisch aus 1000 Gewichtsteilen eines Polyesters aus Adipinsäure und Äthan-diol (OH-Zahl 56,1), 500 Gewichtsteilen Butandiol-1,4 und 20 Gewichtsteilen eines Farbrußes sowie 20 Gewichtsteilen Methylstearat hergestellt. Das Voraddukt wurde mit einer Temperatur von 95°C, die Polyolmischung mit einer Temperatur von 70°C durch Zahnradpumpen einem Mischkopf zugeführt. Aus dieser Mischvorrichtung fließt das reagierende Gemisch direkt in den in Beispiel 1 beschriebenen Extruder. Der Extruder war von außen mit Dampf auf 144°C beheizt. Stündlich wurden 6160 g des Voradduktes und 3440 g des Diolgemisches dem Mischaggregat zugeführt. Dementsprechend betrug der Ausstoß des Extruders 9,6 kg pro Stunde. Die mittlere Verweilzeit im Extruder betrug 2,5 Minuten. In der Masse wurde in der Mitte des Extruders eine Temperatur von 184°C gemessen, die Masse-temperatur am Austritt des Extruders betrug 219°C. Es wurden verschiedene

1964834

11  
Werkzeug angebracht und U-Profile sowie Bänder extrudiert.  
Die Bänder konnten nach Granulation durch Spritzguß zu neuen  
Formartikeln verarbeitet werden. An den Elastomeren wurden  
folgende Prüfwerte gemessen:

Zugfestigkeit: 324 kp/cm<sup>2</sup>  
Bruchdehnung: 312 %  
Weiterreißfestigkeit: 97 kp/cm  
Abrieb: 42 mm<sup>3</sup>  
Shore-Härte A: 95  
Shore-Härte D: 50

Le A 12 716

- 11 -

109827/1700

Patentanspruch :

12

- 1) Verfahren zur Herstellung von Polyurethanelastomeren durch Extrusion aus Diisocyanaten, Polyhydroxylverbindungen vom Molekulargewicht 800 bis 3500 und Glykolen mit einem Molekulargewicht bis 300, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Triolen mit einem Molekulargewicht bis 500, in Gegenwart von Gleitmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Komponenten bei Temperaturen zwischen 90 und 220°C in einem Mehrschneckenextruder, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Formgebung, durchgeführt wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Gleitmittel 0,3 bis 5 Gew.-% von Derivaten von Fettsäuren mit mehr als 12 C-Atomen verwendet.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Diisocyanate Isocyanatgruppen aufweisende Voraddukte, hergestellt aus monomeren Diisocyanaten und Polyhydroxylverbindungen vom Molekulargewicht 800 bis 3500, verwendet.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart von organischen, inerten Lösungsmitteln durchführt.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verfahrensprodukte nachträglich einer thermoplastischen Verformung unterwirft.